



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 015 020

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80200096.8

(51) Int. Cl.³: C 23 F 7/08

(22) Anmelddatag: 05.02.80

(30) Priorität: 14.02.79 DE 2905535

(71) Anmelder: Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.80 Patentblatt 80·18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR SE

(72) Erfinder: Oppen, Dieter, Dr. Chem.
Kolpingstrasse 11
D-6054 Rodgau 6(DE)

(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt-M.1(DE)

(72) Erfinder: Lampatz, Karl
Dornbachstrasse 35
D-6370 Oberursel(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE SE

(74) Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(54) Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen sowie dessen Anwendung auf die Behandlung von Aluminiumoberflächen.

(57) Bei einem Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit organischen Überzügen, wie Lacken, Klebern und Kunststoffen, wird ein Phosphatüberzug aufgebracht, indem man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungsflüssigkeit, die mindestens 2-wertige Kationen enthält, benetzt und anschließend den Flüssigkeitsfilm austrocknet.

Damit Schichten erhalten werden, die nicht toxisch sind, sich aber dennoch durch guten Korrosionsschutz sowie gute Haft- und Haftvermittlungseigenschaften auszeichnen, werden Phosphatierungsflüssigkeiten eingesetzt, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3,0 besitzen, chromfrei sind und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthalten. Weiterhin kann die Phosphatierungsflüssigkeit Fluorid-, Reduktionsmittel, Kieselsäure, organisches Polymer enthalten.

Das Behandlungsverfahren ist insbesondere für die Vorbereitung von Aluminium, vorzugsweise in Blech- oder Bandform, bestimmt.

EP 0 015 020 A1

0015020

- 1 -

A 6623

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
6000 Frankfurt/M. 1

7. Februar 1979
DROZ/LWU

Prov. Nr. 8374 M

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen sowie
dessen Anwendung auf die Behandlung von Aluminium-
oberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit organischen Überzügen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges mittels Benetzen mit einer mindestens 2-wertige Kationen enthaltenden Phosphatierungs-Flüssigkeit und anschließendes Auftrocknen des Flüssigkeitsfilms sowie dessen Anwendung auf die Behandlung von Aluminiumoberflächen.

10

Für die chemische Oberflächenbehandlung von Metallen, beispielsweise als Vorbereitung für den Auftrag von Lacken, Klebern und Kunststoffen, gewinnen die sogenannten Dreistufen-Verfahren zunehmend an Bedeutung. In der ersten Stufe wird die Metalloberfläche gereinigt, um sie von Öl, Schmutz und Korrosionsprodukten zu befreien. Die zweite Stufe stellt eine Spülung mit Wasser dar, wobei Chemikalienreste aus der ersten Stufe von der Metalloberfläche entfernt werden. In

15

der dritten Stufe schließlich wird die Metallocberfläche mit einer wäßrigen chemischen Reaktionslösung benetzt und der Flüssigkeitsfilm aufgetrocknet.

5 Durch das vorstehend geschilderte Verfahren wird auf dem Metall ein dünner, nichtmetallischer Überzug gebildet, der bei entsprechend gewählter Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und Reaktionsbedingung die Oberflächenqualität entscheidend verbessern kann. So können sich z.B. Überzüge aus Lacken, Klebern und Kunststoffen durch eine wesentlich 10 größere Haftung und einen beachtlich erhöhten Korrosionsschutz auszeichnen, wenn sie auf derartig vorbehandeltem Metall aufgebracht werden.

15 In der DE-AS 17 69 582 ist beispielsweise ein Verfahren beschrieben, bei dem eine wäßrige Lösung, die sechswertiges Chrom, dreiwertiges Chrom, Alkalionen und Siliciumdioxid in bestimmten Mengenverhältnissen enthält, auf dem Metall aufgetrocknet wird. Die gebildeten Überzüge sind z.B. als elektrische Isolation, als Korrosionsschutz und als Haftgrund 20 für Lacke und dergleichen gut geeignet.

25 Aus der US-PS 2 030 601 ist ein anderes Verfahren bekannt, bei dem auf Eisenoberflächen hochkonzentrierte wäßrige Lösungen mit 10 bis 20 Gew.-% Phosphorsäure, 10 bis 15 Gew.-% Natriumdichromat, gegebenenfalls unter Zusatz von Kieselsäure, aufgebürstet und anschließend aufgetrocknet werden. Diese Behandlung dient zum Schutz gegen Rostbildung.

30 Weiterhin ist es bekannt, Überzüge auf Metallocberflächen mit Hilfe von Überzugsmitteln herzustellen, die eine Verbindung des sechswertigen Chroms und einen polymeren organischen Stoff enthalten (sogenannte Primer) und anschließend aufgetrocknet bzw. eingebrannt werden (AT-PS 197 164).

Allen vorgenannten Verfahren ist der Nachteil gemeinsam,
daß infolge der Anwesenheit von 6-wertigem Chrom besondere
Vorsichtsmaßnahmen bei der Applikation des Überzugsmittels
und der Handhabung des beschichteten Metalles erforderlich
5 sind und daß bei Verwendung derartig beschichteter Metalle
als Behältermaterial für Lebensmittel und Getränke eine
Beeinflussung des Behälterinhaltes nicht auszuschließen ist.
Sofern die Überzugsmittel organische Bestandteile aufwei-
sen, ist ein weiterer Nachteil die geringe Standzeit (Topf-
10 zeit) der Behandlungsflüssigkeiten.

Um die mit der Verwendung von 6-wertiges Chrom enthaltenden
Behandlungsflüssigkeiten verbundenen Nachteile zu vermeiden,
ist es bereits bekannt, die gereinigte Metalloberfläche, ins-
15 besondere von Eisen, Zink und Aluminium, mit einer sauren
wässrigen Lösung, die Chrom-III-Ionen, Phosphationen und fein-
verteilte Kieselsäure, gegebenenfalls auch Acetat-, Maleinat-,
Zink- und/oder Manganionen, enthält, zu benetzen und den
Lösungsfilm aufzutrocknen (DE-OS 27 11 431). Obgleich dieses
20 Verfahren gegenüber den vorgenannten erhebliche Vorteile
aufweist, ist nachteilig, daß bei Verwendung der beschichte-
ten Metalle als Behältermaterial eine gewisse Beeinflussung
von Lebensmitteln und Getränken infolge des Chrom-III-
Gehaltes der Schicht nicht gänzlich auszuschließen ist und
25 daß die Behandlungsflüssigkeit durch Bildung von schwerlös-
lichem Chromphosphat zur Instabilität neigt.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren bereitzustellen, das
die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile vermeidet
30 und dennoch einfach und ohne zusätzlichen Aufwand durchführ-
bar ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs
genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet

wird, daß die Metallocberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3,0 aufweist, chromfrei ist und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthält.

5

Die Benetzung der Metallocberfläche kann z.B. durch Tauchen und anschließendes Abtropfenlassen, Übergießen und Abschleudern, Bürsten, Spritzen mit Preßluft, air-less und auch elektrostatisch, Sprühen, Aufwalzen mit strukturierten und glatten Walzen im Gleichlauf und Gegenlauf erfolgen.

10

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Phosphatierungsflüssigkeit kann modifiziert werden, indem zusätzlich einfache oder komplexgebundene Fluoridionen, wie Fluotitanat, Fluozirkonat, Fluostannat, Fluoborat und/oder Fluosilikat zugegeben werden. Hierdurch wird eine erhöhte Verbesserung der Verankerung infolge eines entsprechenden Beizangriffes auf die Metallocberfläche erzielt.

15

Vorzugsweise werden Metallphosphate eingesetzt, in denen die kationische Komponente des Metallphosphats durch Kalzium, Magnesium, Barium, Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und/oder Mangan gebildet wird. Sie bilden in einfachster Weise festhaftende tertiäre Phosphate.

20

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, der Phosphatierungsflüssigkeit reduzierende Substanzen, insbesondere aus der Gruppe Aldehyde, Oxycarbonsäure, Hydrazin, Hydroxylamin und/oder Hypophosphit, zuzusetzen. Die Zusatzmenge sollte dabei vorzugsweise mindestens ein Reduktionsäquivalent betragen. Ein Reduktionsäquivalent bedeutet hierbei die Reduktionsmittelmenge, die in der Lage ist, die Wertigkeit der eingebrachten Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen um eine Wertigkeitsstufe, also z.B. von Mo VI zu Mo V, zu ver-

25

30

35

ringern. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß einzelne Reduktionsmittel innerhalb eines Moleküls mehrere zur Reduktion befähigte Gruppen besitzen können.

5 Eine weitere vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, Phosphatierungsflüssigkeiten einzusetzen, die zusätzlich feinverteilte Kieselsäure und/oder dispergierbare, filmbildende organische Polymere, wie Polyacrylat, enthalten.
10 Als Quelle für die feinverteilte Kieselsäure haben sich beispielsweise pyrogen aus Siliciumtetrachlorid gewonnene Kieselsäure oder im wäßrigen Medium aus Alkalisilikaten gefällte Kieselsäure bewährt. Wesentlich ist dabei die geringe Korngröße der Kieselsäure, da durch sie eine gleichmäßige, stabile Suspendierung in der wäßrigen, sauren Reaktionsflüssigkeit gewährleistet ist. Als organische Polymere können die in der Lackherstellung üblichen verwendet werden.

20 Der Zusatz der vorgenannten Stoffe dient insbesondere der Verdickung der Phosphatierungsflüssigkeit und stellt damit eine der Möglichkeiten zur Regelung der Dicke des aufzubringenden Flüssigkeitsfilmes dar. Der Zusatz organischer Polymere wirkt sich in einzelnen von der Folgebehandlung abhängigen Anwendungsfällen vorteilhaft auf die Haftvermittlung aus.

25 Weitere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit zu benetzen, in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $M^{n+}(H_2PO_4)_n$) zu Molybdat-, Wolframat-, Niobat-, Tantalat- und/oder Vanadat-Ion (gerechnet als MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) im Bereich von 1 : (0,4 bis 0,01) und/oder in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $M^{n+}(H_2PO_4)_n$) zu Kieselsäure (gerechnet als SiO_2) zu Fluorid (gerechnet als $(Me^{n+}F_{n+2})^{2-}$) im Bereich von 1 : (0,2 bis

5,0) : (0,04 bis 2,0) und/oder in der das Gewichtsverhältnis Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Polymer im Bereich von 1 : (0,1 bis 2,0) liegt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Flüssigkeiten enthalten die Komponenten vorzugsweise in einer solchen Menge, daß sie einen Abdampfrückstand von 5 bis 150 g/l aufweisen. Bei der Benetzung wird vorzugsweise mit einer Flüssigkeitsfilmmenge zwischen 2,5 und 25 ml/m² Werkstückoberfläche gearbeitet. Besonders gute anwendungstechnische Ergebnisse werden erzielt, wenn der Film der Phosphatierungsflüssigkeit derart bemessen wird, daß nach dem Aufrocknen ein Schichtgewicht von 0,03 bis 0,6 g/m² erhalten wird. Die sich an die Benetzung der Metalloberfläche anschließende Aufrocknung kann im Prinzip bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Bessere Ergebnisse werden allerdings bei höheren Temperaturen erreicht, wobei vorzugsweise Temperaturen zwischen 50 und 100 °C gewählt werden.

Die metallischen Werkstücke können in unterschiedlichster Form, z.B. als Formkörper, Rohr, Stange, Draht, vorzugsweise aber als Blech oder Band, zum Einsatz kommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für eine Vielzahl von Metallen und Metallegierungen geeignet. Ein besonderer Anwendungsfall liegt in der Behandlung von Metalloberflächen aus Eisen, Zink bzw. Legierungen hiervon. Von herausragender Bedeutung ist jedoch das erfindungsgemäße Verfahren für die Beschichtung von Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen. Beim letztgenannten Anwendungsfall ist es zweckmäßig, die generell erforderliche Reinigung mit einer schwefel- oder phosphorsauren Lösung, die auch Tenside, insbesondere nichtionogener Art, und gegebenenfalls Fluoridionen enthalten kann, im pH-Bereich von 1,0 bis 2,5 vorzu-

nehmen. Hierdurch wird eine besonders saubere, von Metall-
oxid, insbesondere Magnesiumoxid, freie Oberfläche erhalten,
die sich auf die Haftung der anschließend aufzubringen-
den Phosphatschicht positiv auswirkt.

5

Die wesentlichsten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens
bestehen darin, daß die erhaltenen Schichten nicht
toxisch sind, hohen Korrosionsschutz und gute Haft- und
Haftvermittlungseigenschaften besitzen und daß die Behand-
lungsflüssigkeit stabil ist, d.h. nicht durch Reaktion oder
Ausfällung von Bestandteilen eine Veränderung in der Zusam-
mensetzung erfährt. Außerdem weist das Verfahren keine Abwas-
serprobleme auf.

15

Die an das erfindungsgemäße Verfahren sich anschließende
Folgebehandlung besteht insbesondere im Auftrag von Lacken,
Klebern oder Kunststoffen, der in der hierfür üblichen Weise
erfolgen kann.

20

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläu-
tert.

25

In sämtlichen Beispielen wurde Aluminiumband mittels einer
Walzenbeschichtungsmaschine mit den nachfolgend näher beschrie-
benen Phosphatierungsflüssigkeiten benetzt. Die Aufrocken-
temperatur war jeweils 80 °C. Vor der Walzenbeschichtung war
das Aluminiumband in einer Lösung, enthaltend

30

5 g/l Schwefelsäure (96 %)
0,5 g/l äthoxyliertes Alkylphenol
0,05 g/l Flußsäure (100 %),

die einen pH-Wert von 1,3 aufwies, gereinigt worden.

5 Für acht Ausführungsbeispiele sind die Gehalte der einzelnen Behandlungsflüssigkeiten an wirksamen Substanzen sowie die pro Quadratmeter aufgebrachte Flüssigkeitsmenge in ml, der Abdampfrückstand der Behandlungsflüssigkeit in g/l und das erhaltene Schichtgewicht in mg/m² Oberfläche tabelarisch zusammengestellt.

10 Die so vorbehandelten Proben wurden mit einem Vinyl- und einem Epoxi-Phenolharz-Lack beschichtet und auf Haftung im Biegetest sowie auf Korrosionsbeständigkeit im Pasteurisiertest geprüft. Es wurden hierbei technologische Werte gefunden, die im Vergleich zum Einsatz von Lösungen auf Basis Cr-III/SiO₂ mindestens gleichwertige, zum Teil sogar bessere Ergebnisse der erfindungsgemäßen Arbeitsweise auswiesen.

15

.0015020

Beispiel	$\text{PO}_4^{[g/l]}$	Reduktionsmittel, Art und Menge [g/l]	Art und Menge [g/l]	Glucose	Ascorbinsäure	Hydrozin	Natriumhypophosphit	Hydroxylamin	Acetaldehyd	Acetaldehyd
Al	2,7	--	--	20	40	20	20	20	20	10
Zn	"	6,5	--	--	--	6,5	--	--	6,5	3,25
Mg	"	--	2,6	2,6	--	--	2,6	--	--	--
Mn	"	--	--	5,5	--	--	5,5	--	--	--
Co	"	--	--	--	5,5	--	5,5	--	--	--
Ni	"	--	--	5,0	--	--	2,5	--	--	0,5
Molybdat	"	--	--	--	0,5	--	--	--	--	--
Wolframat	"	3,3	1,06	--	--	5,5	--	0,5	--	--
Vanadat	"	--	H_2TiF_6	HBF_4	H_2ZrF_6	H_2SiF_6	H_2TiF_6	HBF_4	HBF_4	HBF_4
Fluorid, Art und Menge	[g/l]	Fluorid, Art und Menge	[g/l]	1,6	8,8	2,4	14,4	16,4	10,4	5,2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit organischen Überzügen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges mittels Benetzen mit einer mindestens 2-wertige Kationen enthaltenden Phosphatierungsflüssigkeit und anschließendes Aufrocknen des Flüssigkeitsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3,0 aufweist, chromfrei ist und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich einfache oder komplexgebundene Fluoridionen, wie Fluotitanat, Fluozirkonat, Fluostannat, Fluoborat und/oder Fluosilikat enthält.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der die kationische Komponente des Metallphosphats durch Kalzium, Magnesium, Barium, Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und/oder Mangan gebildet wird.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich eine reduzierende Substanz, insbesondere aus der Gruppe Aldehyde, Oxyacarbonsäuren, Hydrazin, Hydroxylamin und/oder Hypophosphit, vorzugsweise in Mengen mindestens eines Reduktionsäquivalents, enthält.
- 25
- 30

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallocberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich feinverteilte Kieselsäure enthält.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallocberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich ein dispergierbares, filmbildendes organisches Polymer, wie Polyacrylat, enthält.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallocberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Molybdat-, Wolframat-, Vanadat, Niobat- und/oder Tantalat-Ion (gerechnet als MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) im Bereich von 1 : (0,4 bis 0,01) liegt.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallocberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Kieselsäure (gerechnet als SiO_2) zu Fluorid (gerechnet als $(\text{Me}^{n+}\text{F}_{n+2})^{2-}$) im Bereich von 1 : (0,2 bis 5,0) : (0,04 bis 2,0) liegt.
- 25 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallocberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der das Gewichtsverhältnis Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Polymer im Bereich von 1 : (0,1 bis 2,0) liegt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Film der Phosphatierungsflüssigkeit derart bemessen wird, daß nach dem Aufrocknen ein Schichtgewicht von 0,03 bis 0,6 g/m² erhalten wird.
- 5 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufrocknung des Flüssigkeitsfilms bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C erfolgt.
- 10 12. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 auf die Vorbehandlung von Aluminium.
- 15 13. Anwendung nach Anspruch 12 mit der Maßgabe, daß die Aluminiumoberfläche zuvor mit einer sauren wäßrigen Lösung gereinigt worden ist.

0015020

Nummer der Anmeldung

EP 80200096.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI) 3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>AT - B - 280 729</u> (METALLGESELLSCHAFT) + Gesamt + & DE-A-1 900 527 -- <u>AT - B - 220 910</u> (METALLGESELLSCHAFT) + Gesamt + -- <u>DE - A1 - 2 627 681</u> (I.C.I.) + Seiten 9-11 + -- <u>DE - B2 - 1 521 884</u> (METALLGESELLSCHAFT) + Gesamt + ----	1,2,4 1,4 1,6 1,2	C 23 F 7/08 RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CI) 3 C 23 F KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN		10-04-1980	SLAMA